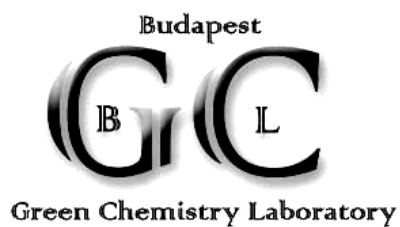


# Zöld Kémiai Laboratóriumi Gyakorlatok

## *A transz-sztilbén brómozása*



**Budapesti Zöld Kémia Laboratórium  
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet  
Budapest  
2009**

(Utolsó mentés: 2009.02.11.)

## A gyakorlat célja

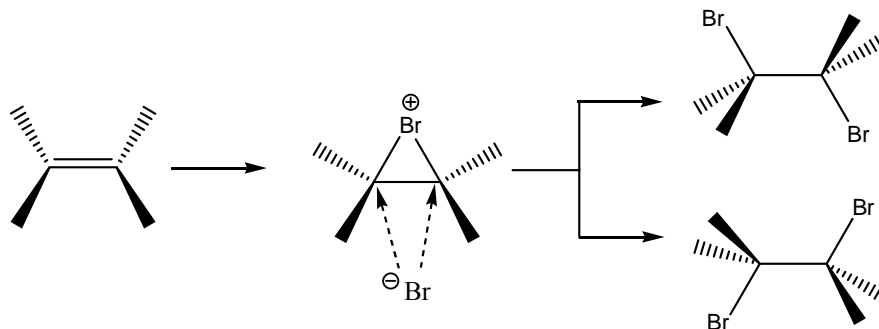
Az elektrofil addíció bemutatása a sztilbén brómozásán keresztül. Bemutatásra kerül még, hogy hogyan tehető a reakció „zöldebbé” kevésbé veszélyes reagens és oldószer használatával.

## Bevezető

Az alkének brómozási reakciója jó példa az addíciós reakciókra.

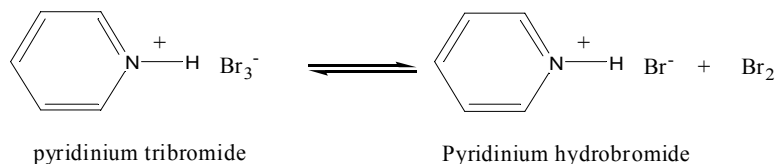
Az általános reakciómechanizmus egy ionos lépést tartalmaz, ahol az elektronban gazdag alkén a nukleofil, míg a bróm az elektrofil ágens. A reakció első elemi lépésében a bróm molekula az olefinkötést a planáris szerkezeti részletre merőlegesen közelíti meg, a Br-Br kötés polarizálódik. A részlegesen pozitív töltésű bróm atom átlép az alkénre, egy gyűrűs alkén-bromónium kation és egy bromid ion képződik. A gyűrűs bromónium-kulcsintermedier a felelős azért, hogy a reakció sztereospecifikusan zajlik le. A pozitív töltésű kötött bróm ugyanis elfoglalja az egyik térfelet az eredetileg olefinkötésű molekulában és ezt a térrészt elzárja a bromid anion második lépésként bekövetkező nukleofil támadásától, ami ilyenformán csak a másik (szabad) térfélen valósulhat meg. Ezzel egyidejűleg felbomlik a hármas gyűrű, és az eddig gyűrűs brómatom kizárólag a támadástól nem érintett szénatom tartozéka lesz.

## Reakció mechanizmus

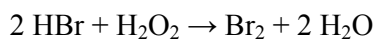


A hagyományos eljárásban oldószerként tömény ecetsav oldatot alkalmaznak, amely bár korrozív, a kiindulási anyagot jól oldja. Reagensként pedig elemi bróm kerül felhasználásra.

Az ecetsavat etanolra, egy kímélőbb oldószerre, cserélhetjük. A reakcióhoz szükséges elemi brómot pedig piridínium-tribromid [1] formájában tehetjük könnyebben kezelhetővé. A piridínium-tribromid oldódása során kis mennyiségű elemi bróm szabadul fel az alábbi egyensúlyi reakció szerint, ezzel a kísérlet folyamán jelentősen csökken a szabad bróm mennyisége.



Így közvetlenül nem dolgozunk elemi brómmal a reagens (piridínium-tribromid) előállításához mégis szükség van rá. Ráadásul a reagens nagy része (47%) hulladékként megmarad. A bróm *in situ* előállításával [2] mindkét probléma kiküszöbölhető.

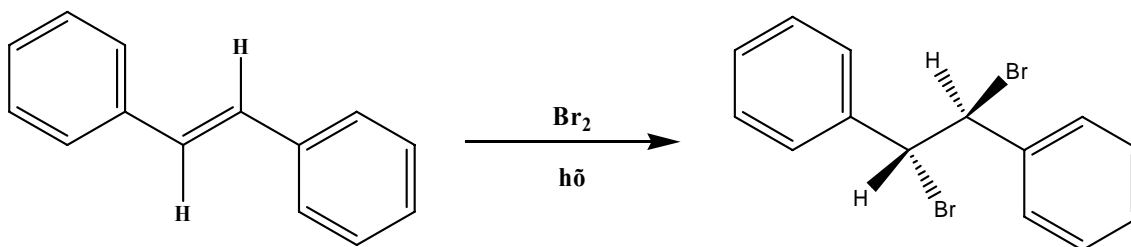


Bár ezek a reagensok – hidrogén bromid és hidrogén peroxid – előrelépést jelentenek a piridínium-tribromidhoz képest, bánjunk velük óvatosan, mert egyik sem veszélytelen.

A brómozás során keletkezett alkil-bromidok közvetlen felhasználása terméként nem jellemző, előnyük viszont, hogy a bróm (jó távozó csoport lévén) reaktívabbá teszi az alkánt, ezáltal azok további reakciókba vihetők (nukleofil szubsztitúciós, eliminációs), melyek során alkoholok, éterek, észterek stb. állíthatók elő. A brómozási reakciókat használják továbbá kettőskötések átmeneti védésére, valamint olyan anyagok előállítására, melyek adalékként csökkentik egy termék tűzveszélyességét (gyulladásra való képességét, pl. polietilén).

A gyakorlat során az addíciós reakciót *transz*-sztilbén brómozásán keresztül mutatjuk be.

### Reakcióegyenlet



## Reakciók összehasonlítása

### Atomhatékonyság

$C_{14}H_{12}$	+	$Br_2$	$\rightarrow$	$C_{14}H_{12}Br_2$	$H_{atom}$
M=180		M=170		M=350	100%

$C_{14}H_{12}$	+	$C_5H_6NBr_3$	$\rightarrow$	$C_{14}H_{12}Br_2$	+	$C_5H_6NBr$	$H_{atom}$
M=180		M=335		M=350		M=165	68%

$C_{14}H_{12}$	+	2 HBr	+	$H_2O_2$	$\rightarrow$	$C_{14}H_{12}Br_2$	+	2 $H_2O$	$H_{atom}$
M=180		M=86		M=34		M=350		M=18	91%

$$H_{atom} = \frac{M_{\text{céltermék}}}{M_{\text{kiindulásianyagok}}} \cdot 100 = \frac{350}{180 + 2 \cdot 86 + 34} \cdot 100 = 91$$

### Egészségre és környezetre való veszélyesség

Reakció	Egészség	Tűzveszélyesség	Reaktivitás	Összesen	Kód
ecetsav	2	2	0	4	C
bróm	4	0	3	7	T+, C, N
				11	
etanol	0	3	0	3	F
piridinium-tribromid	3	1	0	4	C
hulladék				+	
				7+	
etanol	0	3	0	3	F
hidrogén-bromid	3	0	0	3	C
hidrogén-peroxid	3	0	1	4	Xn
				10	

C (korrozív), E (robbanásveszélyes), F (tűzveszélyes), F+ (fokozottan tűzveszélyes), Xn (ártalmas), Xi (irritáló), N (környezetre veszélyes), O (oxidáló hatású), T (mérgező), T+ (erősen mérgező)

### Alkalmazott zöld kémiai alapelvek

Az atomhatékonyság növelése

Kevésbé veszélyes szintézisek kifejlesztése

Balesetek valószínűségének csökkentése

Biztonságosabb oldószerek és reakciókörülmények alkalmazása

## **Hagyományos eljárás**

### **Szükséges vegyszerek:**

c	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g* $\text{mol}^{-1}$	
E-sztilbén	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	1 g	0,0055	180,25	Xn, N
bróm	$\text{Br}_2$	1,2 g	0,0075	159,81	T+, C, N
ecetsav	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	24 ml		60,05	C
metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$			32,04	F, T

### **Eszközök:**

Gömbloblik (100 ml); mérőhenger (20 ml ); főzőpohár; üvegszűrő; pipetta (10 ml); fűthető mágneses keverő, keverőbaba

### **Munkavédelem:**

Az elemi bróm nagyon veszélyes mérég, minden műveletet csak jól működő elszívóban lehet elvégezni. Bróm belélegzés esetén a sérültet friss levegőre kell vinni, illetve etil-alkoholt kell belélegeztetni vele, és azonnal hívjunk orvost.

### **Gyakorlati munka:**

1. 100 ml-es gömbloblikba tegyük 1 g E-sztilbént és adjunk hozzá 20 ml ecetsavat.
2. A lombikot szereljük fel visszafolyós hűtővel és kevertetés közben melegítsük. Miután az összes sztilbén feloldódott, adjunk hozzá 4 ml bróm oldatot, amely 1,2 g bróm és 3,6 ml ecetsav elegyítésével készült. Folytassuk a melegítést amíg a bróm vörös színe el nem tűnik (2-3 perc).
3. Hagyjuk abba a melegítést és hűtsük hideg vízzel a reakcióelegyet.
4. A kiváló terméket szűrjük, majd hideg metanollal mossuk.
5. A szűrőn található terméket szárítsuk, és tömegét mérjük meg a kitermelés meghatározásához.
6. A reakció ellenőrzése céljából mérjük meg a termék olvadáspontját.

**„Zöld” eljárás****40 perc****Szükséges vegyszerek:**

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g* $\text{mol}^{-1}$	
E-sztilbén	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	1 g	0,0055	180,25	Xn, N
hidrogén bromid (48%)	HBr	1,3 ml/1,76 g	0,0217	80,91	C
etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20ml			F
hidrogénperoxid (30%)	$\text{H}_2\text{O}_2$	1,6 ml/1,78 g	0,0523	34,01	Xn
nátrium-hidrogénkarbonát	$\text{NaHCO}_3$			84,01	
Dibrom-sztilbén	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$			340,05	C

**Eszközök:**

Gömblobbik (100 ml); mérőhenger (20 ml ); főzőpohár; üvegszűrő; fecskendő; fűthető mágneses keverő, keverőbaba

**Munkavédelem:**

Legyünk óvatosak, amikor savakkal dolgozunk. Ne kerüljön bőrre, és ne lélegezzük be. Minden felesleges savat semlegesítsünk az arra szolgáló gyűjtőben. Az etanol gyúlékony, a hidrogén peroxid oxidálószer, vigyázzunk használatuk közben.

**Gyakorlati munka:**

- Mérjük ki 1g E-sztilbént egy 100 ml-es gömblobbikba és öntsünk hozzá 20 ml etanolt. Szereljük visszafolyós hűtőt a rendszerre és melegítés közben kevertessük az elegyet, amíg a szilárd E-sztilbén feloldódik.
- Az oldódás után adjunk hozzá lassan 1,3 ml 48%-os HBr-ot fecskendő segítségével. Melegítsük és keverjük tovább az oldatot, amíg a sav hozzáadására képződött csapadék feloldódik.
- Mérjük ki 1,6 ml 30%-os hidrogén peroxidot és csepegtessük a reakcióedénybe. Az oldat szintelenből (vagy opálos fehérből, ha a csapadék nem oldódott fel) sötét aranyárgává válik. Melegítsük és keverjük addig az oldatot, amíg opálos fehér nem lesz.
- A reakcióelegyet hűtsük le szobahőmérsékletre és semlegesítsük (pH 5-ről 7-re) tömény  $\text{NaHCO}_3$  oldattal. A pH-t indikátorpapírral ellenőrizzük!
- A kivált terméket szűréssel válasszuk el.
- Mossuk a kristályokat hideg vízzel és jéghideg etanollal.
- A szűrőpapíron található terméket szárítsuk meg, és tömegét mérjük meg a kitermelés meghatározásához. A várható kitermelés 85%.
- A reakció ellenőrzése céljából mérjük meg a termék olvadáspontját.

A gyakorlat K. M. Doxsee, J. E. Hutchison, Green Organic Chemistry, Universty of Oregon, “Bromination of an alkene” és “Greener bromination of stilbene” c. kísérletén alapul.

[1] C. Djerassi and C. R. Scholz, J. Am Chem. Soc. 1948, 70, 417. *BROMINATIONS WITH PYRIDINE HYDROBROMIDE PERBROMIDE*

[2] Rothenberg and Clarc, “On Oxyhalogenation, Acids, and Non-minmics of Bromoperoxidase Enzymes”, Green Chemistry 2000, (2), 248-251.

### Ellenőrző kérdések

Ismertesse a brómozási reakció mechanizmusát!

Írja fel a gyakorlaton elvégzendő „zöld” eljárás reakcióegyenletét, valamint számítsa ki a reakcióra vonatkozó atomhatékonyságot!

Milyen oldószereket illetve reagenseket használnak az egyes eljárásokban (hagyományos, „zöldebb”, még „zöldebb”)?

Miért jobb a piridinium-tribromid használata, és mik a hátrányai?

Hogyan történik a bróm előállítása a „zöld” eljárásban?

Mire kell ügyelni amikor brómmal dolgozunk, és mi a teendő ha valaki brómot lélegzett be?

Mire kell ügyelni savval valamint etanollal való dolgozáskor?

Hasonlítsa össze a három különböző eljárás atomhatékonyságát!